

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95612

(43)公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 1 B 39/22

C 0 1 B 39/22

B 0 1 D 53/02

B 0 1 D 53/02

Z

B 0 1 J 20/18

B 0 1 J 20/18

D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平8-250682

(22)出願日

平成8年(1996)9月20日

(71)出願人 000231235

日本酸素株式会社

東京都港区西新橋1丁目16番7号

(72)発明者 鈴木 喬

山梨県甲府市元紺屋町43-1

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 銀含有ゼオライトとそれを用いたガス分離方法及びゼオライトの製造方法

(57)【要約】

【課題】 ガス分離に使用する場合に、従来の吸着剤に比べ分離係数に優れたゼオライトの提供。

【解決手段】 X型ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10～100%が銀イオンで交換されてなる銀含有ゼオライト。この銀含有ゼオライトを用い、混合ガス中から成分ガスを分離することを特徴とするガス分離方法。NaX型ゼオライトまたはCaXゼオライトを銀塩溶液中でイオン交換し、ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10～100%が銀イオンで交換されてなる銀含有ゼオライトを得ることを特徴とするゼオライトの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X型ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10～100%が銀イオンで交換されてなる銀含有ゼオライト。

【請求項2】 請求項1記載の銀含有ゼオライトを用い、混合ガス中から成分ガスを分離することを特徴とするガス分離方法。

【請求項3】 前記混合ガスが酸素と窒素を含む混合ガスであり、該混合ガスから酸素と窒素を分離することを特徴とする請求項2記載のガス分離方法。

【請求項4】 NaX型ゼオライトまたはCaX型ゼオライトを銀塩溶液中でイオン交換し、ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10～100%が銀イオンで交換されてなる銀含有ゼオライトを得ることを特徴とするゼオライトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス吸着分離、なかでも空気中の酸素と窒素の分離に好適に使用される銀含有ゼオライトと、それを用いたガス分離方法、及びゼオライトの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

(ガス分離吸着剤)工業的ガス分離用の吸着剤としては、合成ゼオライト、天然ゼオライト、シリカゲル、アルミナゲル、活性炭、分子ふるい炭素などが使用されている。空気中の酸素と窒素を分離する目的に対しては、ゼオライトと分子ふるい炭素が使用されている。ゼオライトは、一般に酸素よりも窒素の平衡吸着量が大きい。この性質を利用して、空気から酸素または窒素ガスの分離が行われる。ゼオライトによる酸素、窒素吸着平衡のデータは、たとえば以下の文献に示されている。1)D.M. Ruthven, AIChE Journal, Vol. 22, No. 4, p. 753 (1976) にはA型ゼオライトについて記されている。2)吸着技術ハンドブック(発行(株)エヌ・ティー・エス、1993年)、15頁(田村孝章)には天然ゼオライトについての記述がある。3)同上、699頁(伊藤亘)には天然ゼオライトに関する記述がある。4)同上、723頁(松長義則)には市販の合成ゼオライトについてのデータがある。

【0003】(分離方法)ガス分離方法として、PSA法(Pressure Swing Adsorption法、圧力変動吸着法)と呼ばれる方法は周知である。この方法は、成分A、Bからなる混合ガスにおいて、吸着剤に対する吸着量が成分AがBよりも大きい場合に、吸着剤床にある高い圧力で一定時間混合ガスを流し、成分Aが床で吸着される

間、成分Bを取り出し(吸着工程)、次にある低い圧力まで減圧することで、成分Aを床から排除(脱着工程または再生工程)し、これを順次繰り返すことで、混合ガスを成分AとBに分離する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】空気中には、容積で酸素が約21%、窒素が約78%含まれている。空気から酸素と窒素を分離するのに使用されるゼオライト吸着剤としては、窒素/酸素吸着比(分離係数)が大きいことが求められる。従来使用されているゼオライトは、おおむねその要求を満たすものではあるが、十分満足できるものではなく、特に分離効率を改善するために、分離係数の向上が不断に求められている。

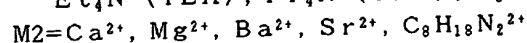
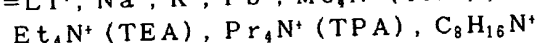
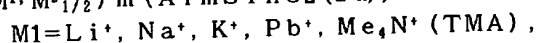
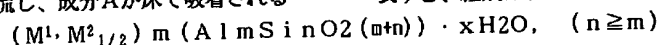
【0005】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、ガス分離に使用する場合に、従来の吸着剤に比べ分離係数に優れたゼオライトの提供を課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係る発明は、X型ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10～100%が銀イオンで交換されてなる銀含有ゼオライトである。請求項2に係る発明は、請求項1記載の銀含有ゼオライトを用い、混合ガス中から成分ガスを分離することを特徴とするガス分離方法である。請求項3に係る発明は、前記混合ガスが酸素と窒素を含む混合ガスであり、該混合ガスから酸素と窒素を分離することを特徴とする請求項2記載のガス分離方法である。請求項4に係る発明は、NaX型ゼオライトまたはCaX型ゼオライトを銀塩溶液中でイオン交換し、ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10～100%が銀イオンで交換されてなる銀含有ゼオライトを得ることを特徴とするゼオライトの製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】ゼオライトはケイ酸塩の縮合酸の構造であり、基本単位はケイ素(Si)を中心として形成される4個の酸素(O)が頂点に位置したSiO₄四面体と、このSiの代わりにアルミニウム(Al)の置換したAlO₄四面体であり、これと、その他の種々の基本構造の単位が三次元的に組み合わされ、チャンネル(通路)とケージ(空洞)を形成している。様々なチャンネルとケージは吸着やイオン交換などの多様な特性を発現する。本発明は、ゼオライトを構成するイオン交換可能なカチオンを銀イオンで交換することにより、ゼオライト結晶の孔径あるいは静電場を改変し、酸素/窒素吸着分離に適した銀含有ゼオライトを得る。ゼオライトは、一価および二価のカチオンをそれぞれ、M¹、M²で表すと、組成は次式のように表される。



合成ゼオライトで、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がほぼ1.8～1.9であるものをA型、2～3であるものをX型、3～6であるものをY型と呼ぶ。一価および二価のカチオンの一部または全部は、他の陽イオンと可逆的に交換することができる。

【0008】イオン交換可能なカチオンが、Caのみ又は価数を考慮して主としてCaであるX型ゼオライトはCaX型と呼ばれる。イオン交換可能なカチオンがNaの場合にはNaX型と呼ばれる。CaまたはNaと共存するカチオンは上記のように様々な種類がある。CaX型ゼオライトまたはNaX型ゼオライトを銀塩溶液中に浸漬することにより、カルシウムまたはナトリウムを銀(Ag)に交換することができる。交換する量は銀塩の濃度、イオン交換の反応温度、反応の時間を選択することで調整することができる。銀塩としては、例えば、硝酸銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、テトラフルオロホウ酸銀などが使用でき、なかでも硝酸銀が好適に使用できる。

【0009】 Ag^+ は、 Ca^{2+} や Na^+ よりイオン半径が大きいので、 Ag^+ でイオン交換されたゼオライト(銀含有ゼオライト)のチャンネルやケージは狭まり、したがって細孔径は小さくなり、細孔容積や比表面積も小さくなると推定される。しかし、細孔径は窒素や酸素を通過させない程に小さくなることはなく、かつ Ag^+ イオンで交換された細孔の静電場は、窒素分子の四重極モーメントと作用して窒素分子の吸着に寄与するので、イオン交換可能なカチオンの一部または全部を Ag^+ イオンで交換した銀含有ゼオライトは、分離係数を増加する作用を持つと推測される。

【0010】NaX型ゼオライトまたはCaX型ゼオライトのイオン交換可能なカチオンの10～100%を銀で交換した銀含有ゼオライトは、原料ゼオライトに比べ、同一温度、同一圧力における酸素/窒素分離係数が大きいことに特徴がある。分離係数とは、同一温度、同一圧力における窒素の吸着量(q_{N_2})と酸素の吸着量(q_{O_2})の比($q_{\text{N}_2}/q_{\text{O}_2}$)である。また、本発明の銀含有ゼオライトは、窒素/酸素分離以外のガス分離、例えば窒素とメタンの混合ガスからの窒素の分離、窒素とアルゴンの混合ガスからの窒素の分離、空気からの炭酸ガス除去、水素や一酸化炭素を含むガスからの水素、一酸化炭素の分離などのガス分離の際の吸着剤として使用できる。また、本発明の銀含有ゼオライトは、保有する Ag^+ イオンの静菌・抗菌効果によって、例えば浄水器用吸着剤として使用すれば、使用後の器内の細菌繁殖を防止できるなど、抗菌機能を有する浄水器用吸着剤としても使用することができる。

【0011】

【実施例】

(原料)X型ゼオライトとして、一般に市販されている、CaX型ゼオライト(1.4～2.4mm径のビー

ズ(小球)状)を使用した。これはバインダーを10.2重量%含有していた。この原料の組成を次のようにして分析した。400℃で加熱脱水した試料0.5gを精密秤量してテフロン容器に取り、フッ化水素酸および過塩素酸を加え250～280℃で加熱し、フッ化ケイ素を揮発させ、このときの試料の減量を SiO_2 の量とした。次に、試料に過塩素酸と水を加えて加熱溶解し、冷却後硝酸を加える。この溶液を原子吸光分析計およびICP(高周波誘導結合プラズマ発光)分析計を用いてケイ酸以外の元素(Na, Ca, Al)の定量分析を行った。結晶水の含有量は熱重量分析法により求めた。その結果、原料ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.10$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.02$ 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.03$ であった。以上の分析結果から、この原料ゼオライトの組成は、

$\text{Ca}_{44.3}\text{Na}_{1.72}\text{Al}_{86.0}\text{Si}_{133.3}\text{O}_{448} \cdot 195\text{H}_2\text{O}$ であった。また、この原料ゼオライトのイオン交換可能な全容量(理論イオン交換容量)は、 4.40meq/g であった。

【0012】(銀イオンの交換)原料ゼオライト中のカチオンを銀(Ag)イオンに交換する処理は、恒温で原料ゼオライト(0.1g)を一定濃度の硝酸銀(AgNO_3)水溶液(100mL)に一定時間浸漬するバッチ法で行った。試料を固液分離し、溶液に含まれる Ag^+ 、 Na^+ および Ca^{2+} を高周波誘導結合プラズマ発光分析法および原子吸光法により定量分析した。銀イオンの交換量は溶液中の銀イオンの減少量として求めた。 Ag^+ の取り込み量と、遊離した($\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$)量とは1:1となり、理想的なイオン交換が行われたことが分かった。

【0013】イオン交換量の異なる5種類の銀含有ゼオライト(試料①～⑤)を作製した。

試料①:硝酸銀水溶液の濃度を 6.05meq/L 、温度を25℃、反応時間を2時間とした。 Ag^+ の取り込み量は 0.57meq/g であり、理論交換容量の12.9%であった。

試料②:硝酸銀水溶液の濃度を 6.05meq/L 、温度を25℃、反応時間を4時間とした。 Ag^+ の取り込み量は 0.93meq/g であり、理論交換容量の21.1%であった。

試料③:硝酸銀水溶液の濃度を 6.05meq/L 、温度を25℃、反応時間を48時間とした。 Ag^+ の取り込み量は 2.11meq/g であり、理論交換容量の48.0%であった。

試料④:硝酸銀水溶液の濃度を 15.4meq/L 、温度を25℃、反応時間を48時間とした。 Ag^+ の取り込み量は 3.57meq/g であり、理論交換容量の81.1%であった。

試料⑤:硝酸銀水溶液の濃度を 15.4meq/L 、温度を50℃、反応時間を48時間とした。 Ag^+ の取り

込み量は4.39 meq/gであり、理論交換容量の99.8%であった。

以下、5種類の試料を順に、①13-AgX、②21-AgX、③48-AgX、④81-AgX、⑤100-AgXと略記する。また原料ゼオライトはCaXと略記する。

【0014】(銀含有ゼオライトの構造特性) 原料ゼオライトCaXと、100-AgXの粉末X線回折図を図1に示す。X線源はCuK α である。原料ゼオライトCaXと3種類の銀含有ゼオライトの合計4種類のフーリエ変換赤外線分光分析の結果を図2に示す。これによれば、CaXにおいては、760 cm⁻¹の吸収ピークが交換カチオンの種類に対して鋭敏である四面体の連鎖体の対称振動に対応し、669 cm⁻¹の吸収ピークがSi(A1)・Oの対称伸縮に対応し、567 cm⁻¹の吸収ピークが二重六員環の伸縮に対応し、461 cm⁻¹の吸収ピークがSi(A1)・O結合の振動に対応している。銀イオン交換体の交換カチオンの種類に対して鋭敏である連鎖体の対称振動に対応する吸収ピークは、48-AgXが752 cm⁻¹近傍、81-AgXが738 cm⁻¹近傍、100-AgXが733 cm⁻¹近傍に近傍に存在した。これらのデータから、本発明による銀含有ゼオライトは、原料ゼオライトの構造を破壊することなく、原料ゼオライトのカチオンの一部または全部が、銀イオンに交換されていることが分かる。また、前記4種類の試料の熱重量分析によれば、400℃ですべての結晶水が脱離していることが認められた。400℃に加熱した前記4種類の試料の比表面積は、原料ゼオライトC

aXが650 m²/g、48-AgXが635 m²/g、81-AgXが410 m²/g、100-AgXが362 m²/gであった。このように銀含有ゼオライトは、原料ゼオライトCaXより比表面積が減少し、銀交換量が多いほど小さな値となった。CaXゼオライト中のカチオンであるCa²⁺とNa⁺がイオン半径の大きなAg⁺と交換した結果、細孔内の比表面積が減少したものと推測される。なお、比表面積は、-196℃の温度における窒素の吸着に多分子層吸着理論を適用したBET(Brunauer, Emmett, Teller)式を用いて算出した値である。

-196℃における窒素の吸脱着データから、細孔が両端が開いたシリンドー状であるとしたモデルであるDH(Dollimore, Heal)法を適用して細孔分布を計算した結果、CaXについてはチャンネルの最大径に対応する0.80 nmと、ケージの最大径に対応する1.60 nmの存在が確認できた。また、細孔容積は、銀イオン交換量の増加とともに減少した。

【0015】(窒素、酸素の吸着) 原料ゼオライトCaXと、前記5種類の銀含有ゼオライトの合計6試料につき、全自動ガス吸着装置(日本ベル(株)、BELSORP28SA)で酸素および窒素の吸着等温線を測定した。温度は25℃とした。各試料は測定に先立ち400℃に加熱して水分を除いた。吸着測定の結果を図3に示す。また表1には、200 Torrと760 Torrにおける窒素、酸素の吸着量、および分離係数を示す。

【表1】

試料	窒素吸着量 qN ₂ (mL(STP)/g)		酸素吸着量 qO ₂ (mL(STP)/g)		分離係数 qN ₂ /qO ₂	
	200Torr	760Torr	200Torr	760Torr	200Torr	760Torr
CaX	12.0(1.00)	20.4(1.00)	2.0(1.00)	6.6(1.00)	6.00(1.00)	2.75(1.00)
13-AgX	11.5(0.96)	19.0(0.93)	1.7(0.85)	5.7(0.86)	3.43(1.07)	2.82(1.03)
21-AgX	11.2(0.93)	17.6(0.86)	1.5(0.75)	5.0(0.76)	6.14(1.91)	4.00(1.45)
48-AgX	10.3(0.86)	15.6(0.76)	1.2(0.60)	3.9(0.59)	8.58(1.43)	4.00(1.29)
81-AgX	10.0(0.83)	13.8(0.68)	1.0(0.50)	3.6(0.55)	10.00(1.67)	3.83(1.24)
100-AgX	9.7(0.81)	13.2(0.65)	1.0(0.50)	3.6(0.55)	9.70(1.62)	3.67(1.19)

注:()内はCaXを1.00としたときの倍率

図3及び表1に示す通り、銀含有ゼオライトは、原料ゼオライトに比べて窒素吸着量と酸素吸着量が低下しているが、窒素と酸素の分離係数(qN₂/qO₂)は増加した。分離係数は最大で10.0(81-AgX、200 Torr)であり、原料ゼオライトCaXの分離係数の1.72倍に達した。

【0016】また、原料ゼオライトとして、CaX型に代えて、市販のNaX型ゼオライトを用い、同様の方法によって銀含有ゼオライトを合成した。この銀含有ゼオライトは、原料のゼオライト(NaX)に比べ、イオン交換した銀量が多くなるほど比表面積は減少し、細孔容

積も減少した。また、窒素/酸素分離係数は原料ゼオライトに比べ大きくなり、上記実施例と同様の結果が得られた。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、以下のような効果が得られる。請求項1の銀含有ゼオライトは、X型ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10~100%が銀イオンで交換されてなり、同一温度、同一圧力における窒素/酸素分離係数が原料ゼオライトよりも高い、優れたガス分離特性を有している。請求項2のガス分離方法は、請求項1記載の銀含有ゼオラ

イトを用い、混合ガス中から成分ガスを分離することによって、ガス分離効率を向上させることができるので、混合ガスからの成分ガスの製造、或いは混合ガスからの不純物除去などの処理コストを削減することができる。請求項3のガス分離方法は、請求項2記載のガス分離方法において、前記混合ガスを酸素と窒素を含む混合ガスとし、該混合ガスから酸素と窒素を分離することによって、PSA法による空気分離システムを簡略化、低コスト化することができ、酸素と窒素を安価に生産することが可能となる。請求項4のゼオライトの製造方法は、NaX型ゼオライトまたはCaXゼオライトを銀塩溶液中でイオン交換し、ゼオライト中のイオン交換可能なカチオンの10～100%が銀イオンで交換されてなる銀含

有ゼオライトを得ることによって、同一温度、同一圧力における窒素/酸素分離係数が原料ゼオライトよりも高い、優れたガス分離特性を有する銀含有ゼオライトを製造することができる。特にCaX型ゼオライトのカチオンをAgイオンで交換することによって、窒素/酸素分離係数が1.0を超える銀含有ゼオライトが得られる。

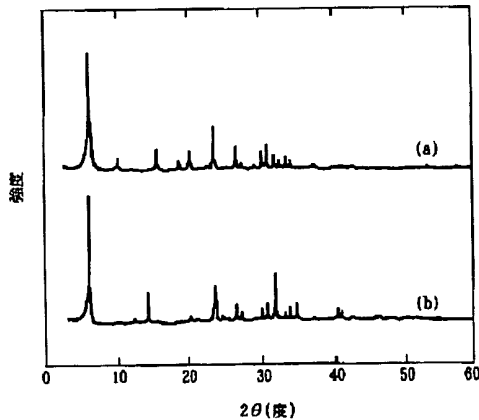
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例に係るゼオライトの粉末X線回折図。

【図2】 本発明の実施例に係るゼオライトの赤外線分光スペクトル図。

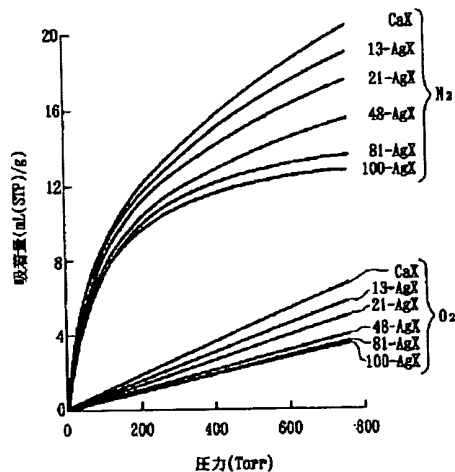
【図3】 本発明の実施例に係るゼオライトの窒素と酸素の吸着等温線。

【図1】

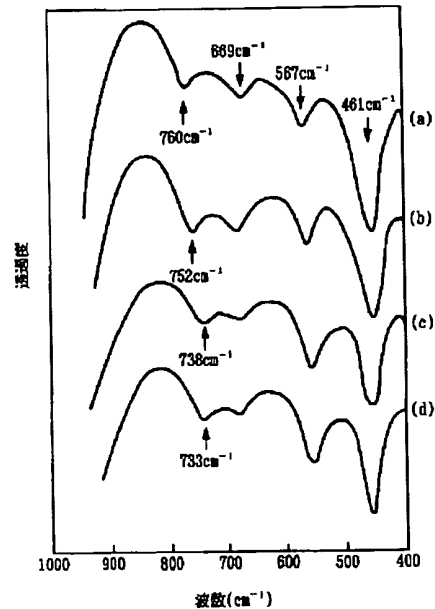


(a)CaX (b)100-AgX

【図3】



【図2】



(a)CaX (b)48-AgX (c)81-AgX (d)100-AgX